第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

国产核级E308L焊条在高温水环境下均匀腐蚀行为

朱 平[1] 曹鑫源[2] 王淦刚[1] 蒋 勇[3] 赵建仓[1] 匡艳军[4] 陆永浩[2]

1. 苏州热工研究院有限公司 苏州 215004;
2. 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心 北京 100083;
3. 四川大西洋焊接材料股份有限公司 自贡 643010;
4. 中广核工程有限公司设计院 深圳 518172

摘要: 结合腐蚀增重和腐蚀失重变化并利用SEM、XRD和XPS等手段，研究了国产核级E308L不锈钢焊条熔敷金属在模拟核电一回路水环境中的均匀腐蚀性能。结果显示，随着腐蚀周期的增加，腐蚀增重和腐蚀失重均为先迅速增加，随后增加趋缓，而试样表面氧化物颗粒数量和尺寸逐渐增大，氧化膜的主要成分为Fe和Cr的氧化物。3000 h内国产核级E308L不锈钢焊条具有良好的抗均匀腐蚀性能。

关键词: 金属材料 国产核级E308L焊条 均匀腐蚀 XRD XPS

中图分类号: TG142.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0319-06

Corrosion Behavior of Weld Beads of Domestic Nuclear Grade Welding Rod E308L in High Temperature Water

ZHU Ping[1], CAO Xinyuan[2], WANG Gangang[1], JIANG Yong[3], ZHAO Jiancang[1], KUANG Yanjun[4], LU Yonghao[2]

1. Suzhou Nuclear Power Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215004, China;
2. School of National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Sichuan Atlantic Welding Consumable Co., Ltd., Zigong 643010, China;
4. Design Institute, China Guangdong Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Shenzhen 518172, China

Abstract: Multi-layered weld beads were made by shielded metal arc welding process with the domestic nuclear grade welding rod E308L. Then the corrosion performance of the weld beads in high temperature water were investigated by means of weight change measurement as well as SEM, XRD and XPS. The results show that the mass loss of the breads increased faster in the initial stage of corrosion and then slowed down gradually to a stable level while the formed oxide scale composed mainly of oxides of Fe and Cr, of which the grain size grown with time gradually. In general, the weld breads of domestic nuclear grade welding rod E308L shows an acceptable resistance to uniform corrosion in the desired high temperature water.

Key words: metallic material, domestic nuclear grade E308L electrode, uniform corrosion, XRD, XPS

定稿日期: 2015-11-20
基金项目: 国家能源应用技术研究与工程示范项目 (NY20111201-1) 资助
作者简介: 朱平，男，1980年生，硕士生，高级工程师
通讯作者: 朱平，E-mail: zhuping@cgnpc.com.cn，研究方向为电站金属及焊接材料的性能评价
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.307

1 前言

CPR1000核电机组核岛主设备筒体及接管内壁堆焊核级不锈钢焊接材料[1,2]，而不锈钢堆焊层在服役状态下与核电站一回路高温高压含硼水腐蚀介质接触，腐蚀类型包括晶间腐蚀、均匀腐蚀及应力腐蚀等，因此抗腐蚀性能是核级不锈钢堆焊材料的关键性能之一。

不锈钢堆焊层表面腐蚀过程中会生成氧化层，目前对不锈钢的腐蚀研究表明不锈钢表面氧化膜成分和结构与腐蚀时间有着很大的关系[3-5]，Kuang等[3,4]发现随着腐蚀时间的增加，304不锈钢表面氧化物颗粒逐渐增多，尺寸逐渐增大，氧化膜双层结构越发明显，邱少宇等[6]对不锈钢堆焊层的高温水氧化膜进行了研究，但未对相应材料在高温水环境中的腐蚀规律进行探讨，对完成国产化开发的E308L焊条，由于其将应用于核安全1级设备的内壁堆焊层，因此有必要检验评估其在高温水环境下的抗腐蚀性能。

本文通过对国产化E308L焊条熔敷金属在模拟核电一回路水环境下，进行均匀腐蚀实验，研究堆焊层熔敷金属均匀腐蚀变化规律及相应的氧化行为，进一步验证国产E308L焊条的抗均匀腐蚀性能。

2 实验方法

实验用国产E308L不锈钢焊条熔敷金属的主要化学成分 (质量分数，%) 如下：C 0.025，Cr 19.04，Ni 9.97，Mn 0.88，Si 0.7，Mo 0.0083，S 0.0068，P 0.015，Fe余量。预热温度225 ℃，采用SMAW (手工焊条电弧焊) 堆焊4层，焊接电流140~150 A，焊接电压24~30 V，道间温度225~250 ℃。堆焊完成后，对材料进行 (595~620 ℃)×16 h的模拟消应力热处理，升降温速度不超过55 ℃/h。试样编号为A。

实验参考JB/T 7901-1995标准《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》进行。腐蚀试样取自不锈钢堆焊的最上层，尺寸为50 mm×25 mm×2 mm，试样经过砂纸打磨后清洗干净并干燥。均匀腐蚀实验所用装置为5L高温高压釜，温度设定为350 ℃，压力为22 MPa，实验介质为模拟压水堆核电站一回路工作介质 (2.2 mg/L Li^+ (LiOH) +800 mg/L B^{3+} (H_3BO_3) 水溶液)。实验分为4个周期 (750，1500，2250和3000 h)，每周期实验完成之后，将所需试样从高温高压釜中取出，并用丙酮、酒精和去离子水清洗干净后干燥称重。采用Zeiss Auriga扫描电镜 (SEM) 对试样表面氧化膜形貌进行观察，获得腐蚀后试样表面氧化膜的微观形貌；采用Rigaku DMAX-RB 12 KW旋转阳极X射线衍射仪 (XRD) 和AXIS ULTRA^{DLD} X射线光电子能谱仪 (XPS) 对试样表面氧化膜成分和结构进行分析。

为测得各实验周期试样截面氧化层厚度，在试样表面氧化膜表面通过化学镀镀上Ni-P层，之后将试样冷封于环氧树脂中，通过软件image J对氧化膜截面厚度进行统计。

在以上实验完成之后，采用美国腐蚀工程师协会 (NACE) 推荐的定量脱膜法 (APAC脱膜法) 进行脱膜[7]，脱膜所使用的加热设备为H97-A定时恒温磁力搅拌器。脱膜完成之后，试样用去离子水洗净并干燥称重，计算一次实验前后试样减重量和空白样的减重量相当时为止，得到试样的腐蚀失重和腐蚀失重速率。

3 结果与讨论

3.1 腐蚀增重和腐蚀失重

图1为不同腐蚀时间下试样的腐蚀增重和腐蚀增重速率。可以看出，随着腐蚀时间的增加，试样腐蚀增重先快速增加随后缓慢增加到基本稳定值，从图1还可以看出，在实验初期，试样的腐蚀增重速率很高，腐蚀程度很快，但随着实验周期的增加，腐蚀增重速率快速下降，表明试样腐蚀进程随着腐蚀时间的增加逐渐变缓，说明一定氧化膜的存在有助于腐蚀进程的减缓。

图2为不同腐蚀时间下试样的腐蚀失重和腐蚀失重速率。可以看出，试样腐蚀失重的变化趋势和图1中腐蚀增重的变化趋势基本相同：随着腐蚀时间的增加，腐蚀失重速率逐渐降低，腐蚀失重先快速增加随后缓慢增加到稳定值。腐蚀失重的变化趋势表明了试样的受腐蚀程度随着腐蚀时间的增加而逐渐减缓，试样总体表现出较好的抗均匀腐蚀性能。

3.2 氧化膜SEM观察

图3为不同腐蚀时间下试样表面氧化膜形貌。从图中可以看出，氧化物颗粒随机的分布在试样的表

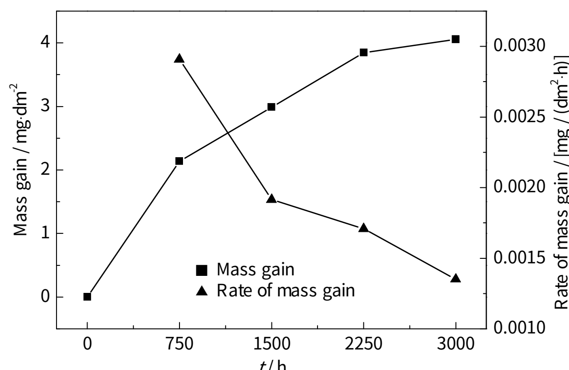


图1 不同腐蚀时间下试样的腐蚀增重和腐蚀增重速率

Fig.1 Mass gain and rate of mass gain obtained at different test periods

面，3000 h下氧化物颗粒的最大尺寸不超过2 μm。在实验初期(750 h)，氧化物颗粒的数量较少，1500 h之后试样表面氧化物颗粒数量略有增加，氧化物颗粒尺寸变化不大，随着腐蚀时间的进一步增加(2250 h)，试样表面氧化物颗粒数量增多，氧化物颗粒的分布没有很明显的规律，试样表面氧化膜出现少许较大尺寸的氧化物颗粒；3000 h下试样表面氧化物颗粒数量减少，但氧化物颗粒的平均尺寸明显增大，部分氧化物颗粒可看出有规则外形、较直棱边和较大边角[4]。据文献报道，外层氧化物颗粒主要是由金属离子的扩散溶解然后脱水沉积形成[3,4]，随着腐蚀时间的增加，外层氧化物颗粒的增多表明基体中金属离子的溶解增多，从而导致试样的腐蚀失重(图2)逐渐增加。

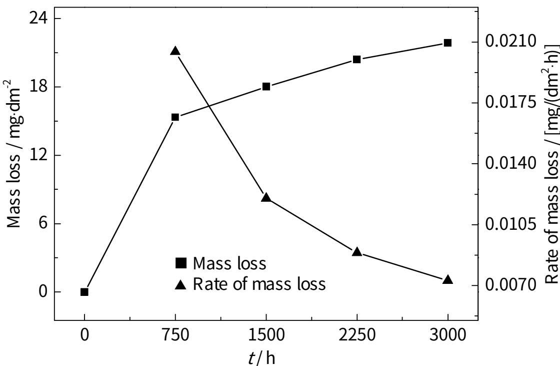


图2 不同腐蚀时间下试样的腐蚀失重和腐蚀失重速率

Fig.2 Mass loss and rate of mass loss obtained at different test periods

对不同腐蚀时间下的氧化物颗粒(图3中1~4点)进行了EDS分析，结果如表1所示。从表1可看出，试样表面氧化物颗粒主要有Fe，Cr的氧化物组成，随着实验周期的增加，试样表面氧化物颗粒的Cr含量和Ni含量相对减少，大量文献报道不锈钢表面氧化膜分为双层结构，外层为疏松多孔的富Fe氧化膜，内层为细小紧凑的富Cr氧化膜[3,4,8,9,11]，结合本文图3和表1数据可以看出，随着腐蚀时间的增加，试样外表层氧化物颗粒的氧含量持续增加，而Cr含量逐渐降低，原因可能是因为试样表面氧化膜双层结构随着腐蚀时间的增加而愈发明显，外层逐渐形成较多的富Fe氧化物颗粒[3,4]，从而降低了表层氧化膜中氧化物颗粒成分中的Cr含量。

表1 不同腐蚀时间下的氧化物颗粒组成成分

Table 1 Compositions of oxide particles obtained at different test periods

(mass fraction / %)

Position in Fig.3	Fe	O	Cr	Ni
1	39.64	47.31	8.34	4.71
2	41.55	36.03	14.91	7.51
3	39.96	48.83	6.06	5.14
4	37.25	55.61	4.45	2.46

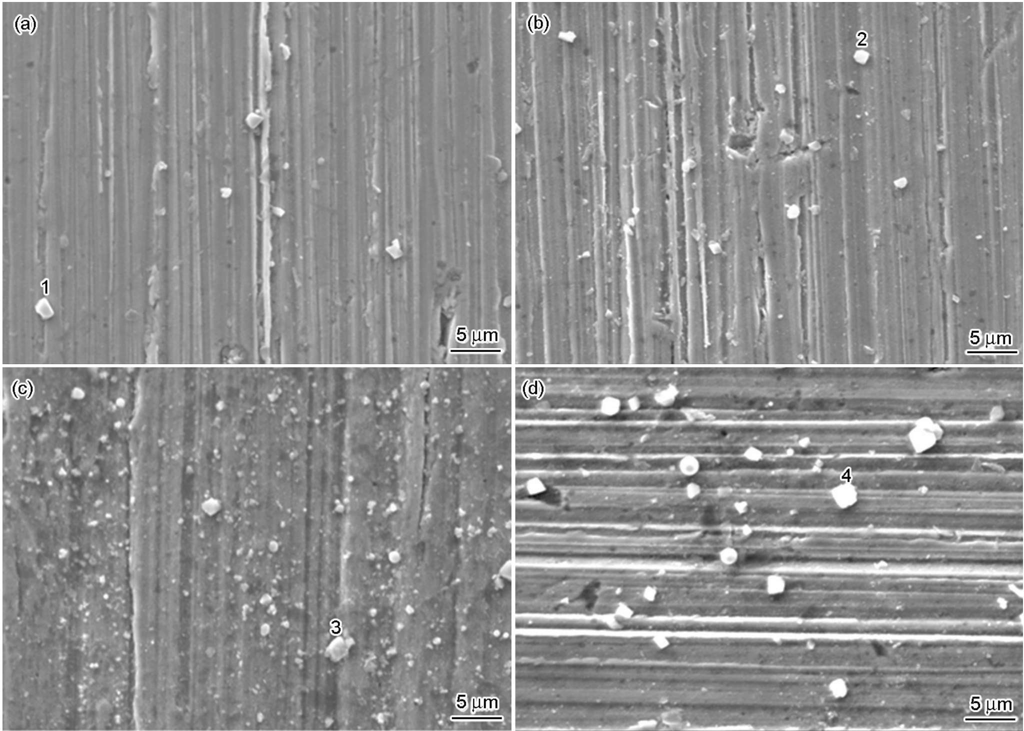


图3 不同腐蚀时间下试样表面氧化膜形貌

Fig.3 SEM images of oxide film formed on samples obtained at different test periods: (a) 750 h; (b) 1500 h; (c) 2250 h; (d) 3000 h

3.3 氧化膜厚度

图4为3000 h下试样A的截面氧化膜形貌。可以看出，从上到下依次为Ni-P层、氧化层和E308L基体层。3000 h下的试样A截面氧化膜厚度大致在2~3 μm之间，由于氧化层较Ni-P层和基体层疏松，因此与Ni-P层和E308L基体能够很容易区分开来。

图5为3000 h下试样A的截面氧化膜面扫描能谱图。从图中可以看出，氧化层中的氧化物以Fe-Cr氧化物为主，3000 h下试样A截面氧化膜厚度分布不均匀。为了进一步观察腐蚀时间对国产E308L不锈钢焊条氧化膜的影响，对每周期下的试样截面氧化膜厚度进行了统计，统计结果如图6所示。

从图6中可以看出，随着腐蚀时间的增加，E308L不锈钢试样表面氧化膜厚度先快速增加随后增加速率变缓，3000 h下试样氧化膜厚度不超过3 μm，结合图1腐蚀增重和图2腐蚀失重数据可以看出，试样表面存在一定的氧化膜有助于减缓不锈钢在高温水环境下的腐蚀进程，Terachi等[9]研究发现氧化膜中Cr的存在会降低Fe和Ni离子的扩散溶解速率，同时Cr含量越高，对氧化膜的影响越大，结合表1和图6可以看出，随着腐蚀时间的增加，富Cr的致密内层氧化膜会大大降低金属离子的扩散溶解，从而导致了腐蚀进程的减缓和氧化膜厚度的缓慢增加。从图6中还可以看出，试样的氧化膜厚度在实验后期 (2250 和3000 h) 数据误差大于前两个实验周期 (750 和1500 h)，原因可能是随着腐蚀时间的增加，外层氧化膜的生长速率很快[5]，试验后期氧化膜表面随机分布的氧化物颗粒尺寸较大，从而对截面氧化膜厚度的测量值带来一定的误差。

3.4 氧化膜成分

图7为试样在不同周期下的XRD谱。从图中可以看出，随着实验周期的增加，试样的XRD谱变

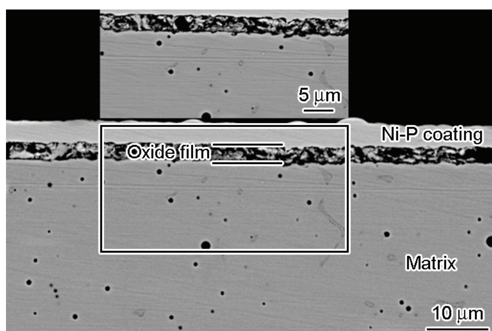


图4 3000 h下试样A的截面氧化膜形貌

Fig.4 Cross-section morphology of oxide film formed on sample A after 3000 h

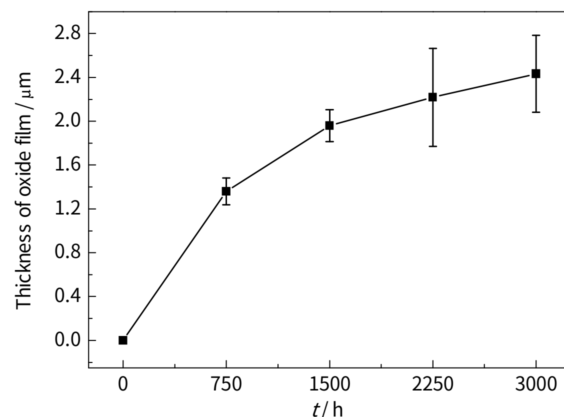


图6 试样A截面氧化层厚度

Fig.6 Thickness of oxide film formed on sample A obtained at different test periods

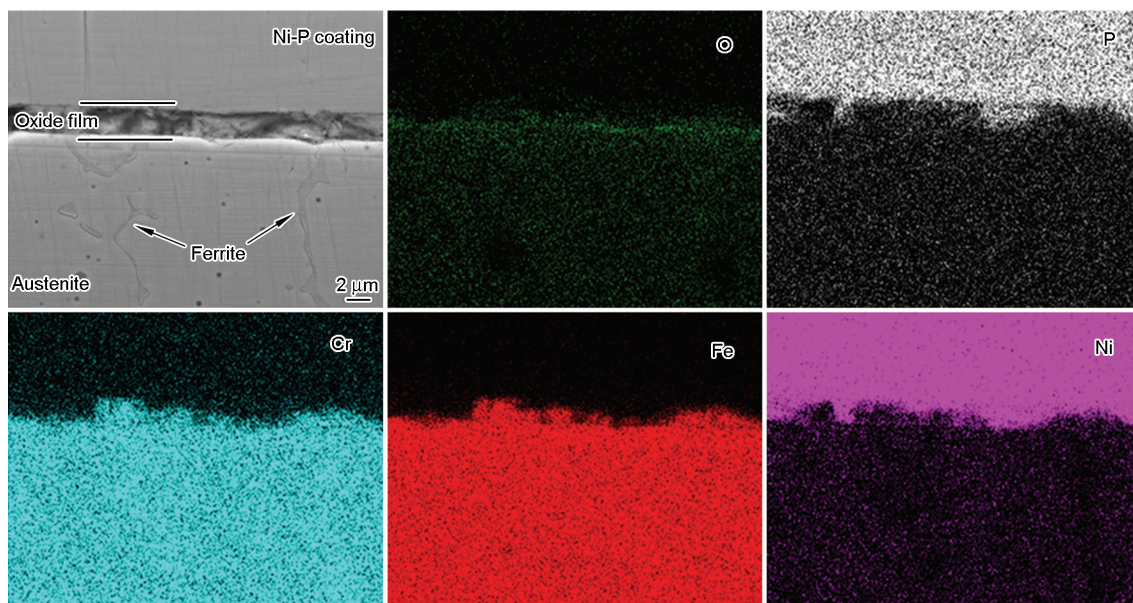


图5 3000 h下试样A的截面氧化膜面扫描能谱图

Fig.5 EDS-mapping results of oxide film formed on sample A after 3000 h

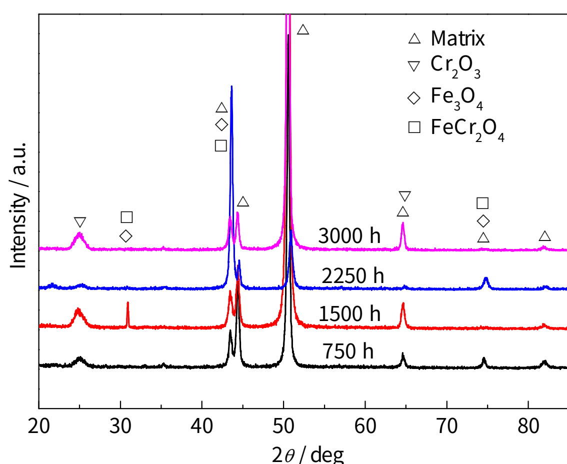


图7 不同腐蚀时间下试样A表面氧化膜的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of oxide film formed on the sample A obtained at different test periods

化差别不大,由于氧化膜较薄易被X射线穿透,图谱中表现有基体的衍射峰;除基体外,在不同周期下的试样表面氧化膜均主要由Fe_3O_4、$FeCr_2O_4$[5,6,10-12]和Cr_2O_3组成[3,4,10]。

图8为不同腐蚀时间下试样表面氧化膜的XPS谱图。从图8a的Fe2p谱图中可以看出,不同实验周期下试样表面氧化膜Fe2p的结合能都位于711 eV左右,通过分峰拟合可以看出,试样表面氧化膜中Fe元素主要以$FeCr_2O_4$或Fe_3O_4 (结合能为710.5 eV)和FeOOH (结合能为711.8 eV) 形式存在[5,10,12];从图8b的Cr2p谱图中可以看出,试样表面氧化膜Cr2p的结合能大约在577 eV,不同周期下试样表面氧化膜中Cr主要以Cr_2O_3 (结合能为576 eV) 和$Cr(OH)_3$ (结合能为577.4 eV) 形式存在[5,9,10,12];从图8c的Ni2p谱图中可以看出,试样表面氧化膜Cr2p的结合能大约在856 eV,不同周期下试样表面氧化膜中Ni主要以$Ni(OH)_2$ (结合能为856 eV) 形式存在[5,9,10,12],氧化膜中$Ni(OH)_2$的存在有助于增加材料的抗腐蚀性能[5],从而减缓了E308L不锈钢焊条在高温水中的腐蚀进程。

3.5 E308L不锈钢焊条的腐蚀行为

文献[5]报道,在腐蚀初期,富Cr内层氧化膜主要通过固态转变形成,生长速率较快并能在一定程度上阻碍材料的进一步腐蚀,而外层氧化膜主要通过Fe,Ni离子的优先溶解随后脱水沉积在试样表面形成[3-5,12];随着腐蚀时间的增加,内层氧化膜厚度缓慢增加,外层氧化物颗粒沉积在试样表面,最终会形成多孔而疏松的外层。从本文数据可以看出,内层氧化膜的存在会减缓材料的腐蚀进程,随着腐蚀时间的增加,内层氧化膜逐渐增厚,进一步减缓试样的腐

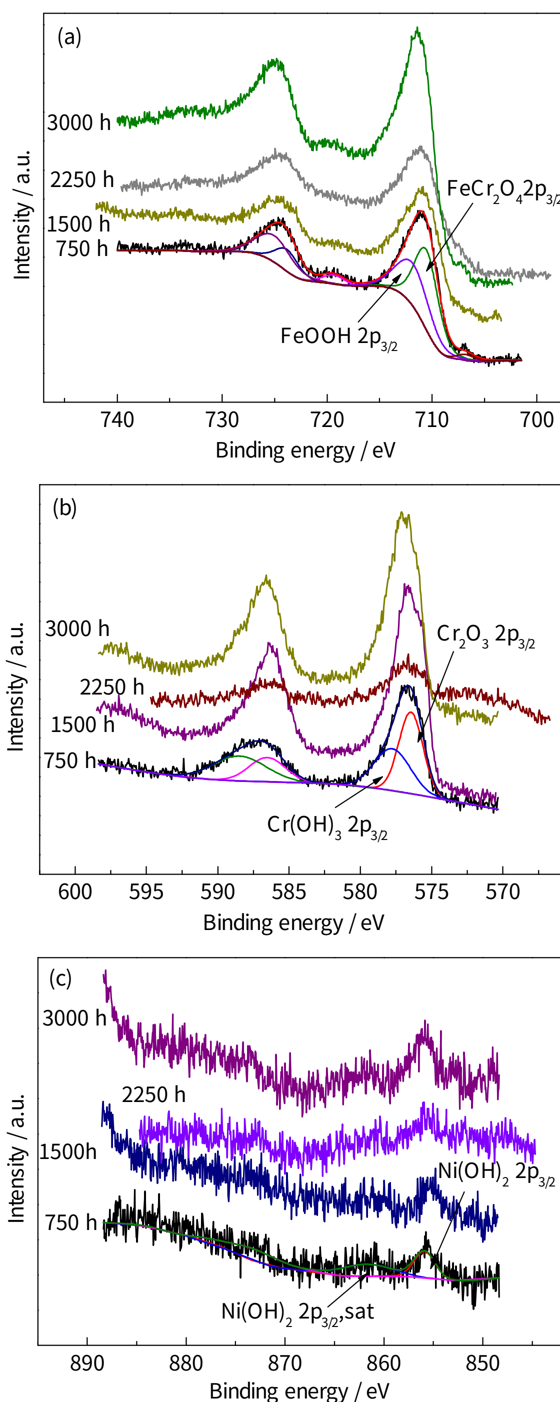


图8 不同腐蚀时间下试样A表面氧化膜的XPS谱

Fig.8 XPS spectra of oxide film formed on sample A obtained at different test periods: (a) Fe; (b) Cr; (c) Ni

蚀,从而导致腐蚀增重 (图1) 和腐蚀失重 (图2) 的缓慢增加;外层氧化膜增长速率加快,氧化物颗粒先增多,后尺寸增大 (图3),其成分逐渐变为铁的氧化物 (表1),外层氧化物颗粒和内层氧化膜的共同作用导致了氧化膜厚度的增加 (图6)。E308L不锈钢焊条氧化膜成分随腐蚀时间变化不大,除了表面水化物 ($Fe(OH)_3$、$Cr(OH)_3$和$Ni(OH)_2$) 之外,主要成分为Fe_3O_4,$FeCr_2O_4$和Cr_2O_3,3000 h内国产E308L焊条具

有较好的抗腐蚀性能。

4 结论

(1) 3000 h内腐蚀增重和腐蚀失重均呈现初期明显增加、随后缓慢增加的变化趋势，氧化膜可减缓堆焊层的进一步氧化，随着实验周期的增加，氧化物颗粒数量和平均尺寸逐渐增大，3000 h内试样氧化膜厚度逐渐增加。

(2) 氧化物颗粒成分主要由Fe和Cr的氧化物组成，国产E308L不锈钢焊条氧化膜主要物相是Cr_2O_3、Fe_3O_4和$FeCr_2O_4$。3000 h内国产E308L焊条显现较好的抗均匀腐蚀性能。

参考文献

[1] 谷兴年. 核压力容器耐蚀层的堆焊 [J]. 石油化工设备, 1986, 15(1): 10

[2] 左波, 余燕, 张茂龙. 核电设备不锈钢堆焊层的铁素体含量 [J]. 焊接技术, 2012, 41(8): 10

[3] Kuang W J, Wu X Q, Han E-H, et al. Effects of nickel ion from autoclave material on oxidation behavior of 304 stainless steel in oxygenated high temperature water [J]. Corros. Sci., 2011, 53(3): 1107

[4] Kuang W J, Wu X Q, Han E-H. Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on 304 stainless steel in high temperature water [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 259

[5] Xu J, Wu X Q, Han E-H. The evolution of electrochemical behavior and oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature aqueous environment [J]. Electrochim. Acta, 2012, 71(1): 219

[6] 邱绍宇, 孙丹琦, 李燕伶等. 核级不锈钢堆焊材料腐蚀性能研究 [J]. 原子能科学与技术, 2002, 36(3): 193

[7] 张维杰. 在高温水和蒸汽中生成氧化层的定量脱模方法 [J]. 国外核动力, 1986, (1): 59

[8] Cheng X Q, Feng Z C, Li C T, et al. Investigation of oxide film formation on 316L stainless steel in high temperature aqueous environments [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(11): 5860

[9] Terachi T, Yamada T, Miyamoto T, et al. Corrosion behavior of stainless steel in simulated PWR primary water-Effect of chromium content in alloys and dissolved hydrogen [J]. J. Nucl. Sci. Technol., 2008, 45(10): 975

[10] Liu X H, Wu X Q, Han E-H. Effect of Zn injection on established surface oxide film on 316L stainless steel in borated and lithiated temperature water [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 136

[11] Da Cunha Belo M, Walls M, Hakiki N E, et al. Composition, structure and properties of the oxide film formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment [J]. Corros. Sci., 1998, 40(2/3): 447

[12] Sun H, Wu X Q, Han E-H. Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51(12): 2840